

Reference 2



(7,000円)

特 許

(2)

願 (特許法第36条ただし書の規定による特許出願)

昭和47年11月7日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

スイスイキツクのザイソウスイフ
水性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

クラレ株式会社
大阪市東淀川区1-6-60

大 原 治 (ほか2名)

4. 特許出願人

(108) 株式会社 クラレ
大阪 06 (346) 1351 (代表)
代表取締役 仙 石 要

5. 代理人

大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
株式会社 クラレ 内
電話大阪 06 (346) 1351 (代表)
(5747) 井 上 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ 東京支社支社長付
電話東京 03 (272) 0311 (代表)

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-93446
 ③公開日 昭49.(1974)9.5
 ②特願昭 47-110045
 ②出願日 昭47.(1972)11.2
 審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

2102.48

240B51

6524.21

28 D1

7202.48

250C151

7311.45

260K211

明 細 書

1. 発明の名称

水性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

- カルボキシ基を有する重合体、水溶性高分子および分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物とよりなる水性接着剤組成物、
- カルボキシ基を有する重合体、水溶性高分子、分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物および水性ラテックスとよりなる水性接着剤組成物、

3. 発明の詳細な説明

本発明は水性接着剤組成物に関するものであり、とくに耐水性を要求される分野の木材用接着剤組成物として好適なものである。

従来、木材用接着剤としてはホルマリンと尿素、メタリン、フェノールとのそれぞれ単独または其組合の水溶性初期重合物が広く使用されている。これらの熱硬化型樹脂よりなる木材用接着剤組成物は、木材に対する接着力が大きく、さらに熱硬

化反応により耐水性を有する接着剤層を形成するので、主として耐水性を要求される用途にその耐水性の要求度に応じて樹脂の種類を使いわけている。しかしこれらの熱硬化型樹脂系接着剤は本質的に次のような欠点をもっている。

欠点の第1はホルマリン臭があることである。ホルマリン系熱硬化性樹脂は多量の未反応のホルマリンを含んでおり、自由に大気中にホルマリンを逸散しているため作業環境は極めて悪い。これら熱硬化型接着剤を使用した合板等の木工製品は保管中または使用中に少量のホルマリンを放出するので建築材料および家具用等では人体に対するその影響が無視できなくなっている。欠点の第2は接着力の経時変化(老化)が大きいことであり、8ヶ月後に接着力が90%になるといわれている。欠点の第3は初期接着力が小さくホットプレス等次の接着完成工程に送るのに必要な最低仮固着力を得るまでの圧縮時間に長時間を要し、そのために合理化の障害になつてゐることである。欠点の第4は接着剤溶液の粘度が小さく、フロー

コーダーやカーテン・コーダー等の施工機に用いられないことである。そのため合板の製造の総合機械化、省力化の工程への移行が妨げられている。欠点の第5は接着時に加熱する必要があることである。接着時に加熱することは接着剤中の水分を飛ばすこと以外に樹脂の総合硬化を促進させるという意味をもっており、加熱接着工程を省略すると接着力が発現できない。欠点の第6は木材の含水率により接着力が大きく影響されるのであらかじめ木材を乾燥させて10%前後の含水率にしておかねばならないことである。

本発明者らは、従来のホルマリン型熱硬化性樹脂のもつている長所を保持し、欠点を一挙に解消するとともに安価であることを目標にして木材用接着剤の研究を行なつた結果、カルボキシ基を含む重合体と水溶性高分子およびエポキシ基を分子中に2個以上含む化合物とよりなる組成物またはこれに水溶性ラテックスを配合してなる組成物がこれらの条件を満たす接着剤であることを見出した。本発明によれば高強度の常態接着力および耐

水接着力をもつ接着組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

本発明の組成物を構成する成分について、次に詳細に説明する。

カルボキシ基を含む重合体とはカルボキシ基をもつ重合体および水あるいはアルカリ性化合物との反応によりカルボン酸あるいはカルボン酸塩を生ずる官能基をもつ以下のようものを示す。即ちアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、およびそのモノエステル、フマル酸、およびそのモノエステル、マレイン酸およびそのモノエステル、シトラコン酸およびそのモノエステル、メサコン酸およびそのモノエステルなどの1または1以上のカルボキシ基を含む樹脂はよりなる単一重合体およびこれらの樹脂体とこれらの樹脂体と共重合しうる不飽和樹脂体たとえばスチレン、スチレン誘導体、アルケン類、シクロヘキセン、ビニルハライド、飽和カルボン酸のビニルおよびアクリルエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ビニル

およびアクリルアルコール、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステルとの2元または多元共重合体。

(2) 加水分解またはアルカリ性化合物とによりカルボキシ基に変換できる官能基を含む樹脂体、たとえば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステルよりなる単一重合体および他の共重合しうる不飽和樹脂体、との2元または多元共重合体およびその加水分解またはアルカリ性化合物。

(3) 反応性の官能基を側鎖にもつ高分子にエステル化、エーテル化、アセタール化などの反応によりカルボキシ基を導入した重合体、たとえば酢酸エステル化ポリビニルアルコール、グリコール酸エーテル化ポリビニルアルコール、グリオキザールアセタール化ポリビニルアルコール、カルボキ

シメチルセルローズなど。

これらのカルボキシ基を含む重合体のなかで好ましいものは次のとおりである。

スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体とアクリル酸およびメタアクリル酸のうちの1種以上の樹脂体との共重合体、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アルケン類およびメチルビニルエーテルのうちの1種以上の樹脂体と無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体との共重合体、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体と無水マレイン酸、アクリルアミドおよびアクリロニトリルのうちの1種以上の樹脂体との共重合体である。

このなかでとくに好ましいものはスチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-

無水マレイン酸共重合体、 α -オレフィン-不飽和モノまたはジカルボン酸またはその無水物共重合体である。さらにこのなかでもとくに α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体が好ましい、これらのカルボキシル基を含む重合体は使用に際しては単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい、これらのカルボキシル基を含む重合体のうち水に容易に溶解するものは水のみも溶媒として用いることができるが、水に容易に溶けないかあるいは不溶のものは塩基性物質を含む水に溶かして使用する。

重合体中の必要なカルボキシル基の量には水または塩基性物質を含む水に溶解するため、および最終塗膜組成物の性能、とくに耐水浸透力がその用途に十分適合するために下限値が存在する、しかし重合体の化学的および物理的構造、使用される用途によりその下限値は異なっており、一般に規定するわけにはいかないが、カルボキシル基を関鎖にもつ単位が重合体中に最低10重量%存在することが必要である、とくに10~

100重量%、好ましくは30~85重量%である。

これらの重合体の重合度は接着力が必要十分に発現するために最低値が存在し、それは100程度である。

これらの重合体を水に溶解する際、必要とされる塩基性物質として苛性カリ、苛性ソーダなどの苛性アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸アンモニウム、アンモニウム有機アミン、鹽酸アルカリ、鹽酸アンモニウムなどがある、これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

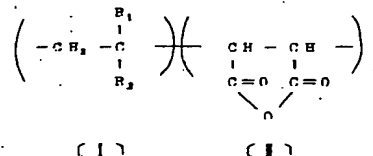
本発明においては前記重合体のなかでとくに α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体が好ましいので、この重合体について次に詳細に説明する。

ここで、 α -オレフィンと無水マレイン酸共重合体とは α -オレフィンと無水マレイン酸共重合体、 α -オレフィンとマレイン酸モノエステルとの共重合体、 α -オレフィンと無水マレイン酸およびマレイン酸モノまたはジエステルとの3元共重合体、あるいは α -オレフィンとマレイン酸モノエステルとマレイン酸ジエステルとの5元重合

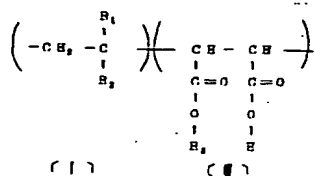
体またはこれらの共重合体とアルコールとの反応物を意味し、ここに用いる α -オレフィンとは直鎖状または分岐状の炭素数2~8好ましくは2~6を有するもので、たとえば、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン、n-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、2,5-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、シクロヘキセンなどである、このなかでとくにイソブテンが好ましい、またここでイソブテンとはイソブテンを含むリターンBも意味する、またこれらのオレフィンは単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい、マレイン酸モノまたはジエステルまたはマレイン酸モノまたはジアルキルエステル、マレイン酸モノまたはジアルキルエステル、マレイン

酸モノまたはジアルキルエステル、マレイン酸モノまたはジシクロエステルおよびマレイン酸モノまたはジシクロアルキルエステルであり、これらのアルキル基、アリル基、アリル基、シクロ基、シクロアルキル基中の炭素数は1~8である、また該共重合体とアルコールとの反応物とは前記共重合体の脂肪族アルコール、芳香族アルコール、環式アルコールなどのアルコールによるエステル化物を意味し、これらのアルコール中の脂肪族残基、芳香族残基、環式残基の炭素数は1~8である。

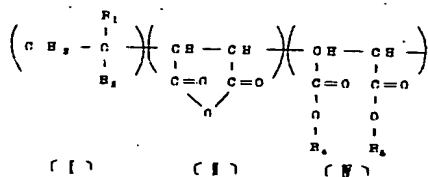
したがって本発明に用いる共重合体または該共重合体とアルコールとの反応物は一般式



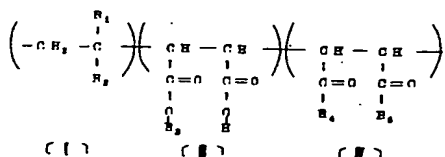
R_1 、 R_2 はHまたはアルキル基を示す
または



R_1 はアルキル基、その他の脂肪族残基、芳香族残基、あるいは環式残基を示す



R_1, R_2 は R_3 または R_4 はアルキル基その他の脂肪族残基、芳香族残基、または環式残基を示す。



シモニアあるいは有機アミン類などのアルカリ性物質を含有する水溶液に溶解して使用することが好ましい。

本発明におけるα-オレフィン-無水マレイン共重合体にはこれと共重合しうる他の共重合成分を付加することもできる。その他の共重合成分としては酢酸ビニルなどのビニルエステル、メチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、増化ビニルなどがあげられる。

本発明においては耐水接着力を付与するために、水溶性高分子を配合する。ここで水溶性高分子とは本発明において使用するα-オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体またはその塩以外の高分子であり、たとえばポリビニルアルコール系樹脂、澱粉などである。このうちポリビニルアルコール系樹脂が効果的である。ポリビニルアルコール系樹脂とは部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、および水溶性の変性ポリビニルアルコール、たとえばアクリルアミド基を含むポリビニルアルコール、マリンエス

でかわされる。

これら共重合体は通常のラジカル開始剤の存在下で通常の溶媒を用いて重合され、組成分析の結果からは、2元重合体の組合、つまり(1)-(2)ではモル比がほぼ1:1、(1)-(3)では1:1.5の組成比であり、無水マレイン等の他にマレイン等のアルキルエステルを加えた3元重合体の場合は(1)の組成比が1/2を占め、残りを(2)と(3)または(2)と(3)で分ち合う。

すなわち

$$(1) : ((2) + (3)) \text{ および } (1) : ((2) + (3))$$

はほぼ1:1であることを認めている。

これらの共重合体の固着を苛む尺度として、ソリチルホルムアミド溶液中で50℃で測定した固着粘度(η)を用いると(η)=0.10~5程度特に0.30~2程度の大きさのものが望ましい。(η)が0.10より小さくなると接着力が小さくなりすぎ、5以上のものは製造上に問題がある。この共重合体は、アルコール水溶液に可溶なので、これを適当量の苛性アルカリ、炭酸アルカリ、ア

ル基を含むポリビニルアルコール、マリンアミン基を含むポリビニルアルコール、アクリル酸を含むポリビニルアルコール(これらの変性ポリビニルアルコールの変性度は約10モル%以下)などである。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、重合度100~3000、ケン化度70~100モル%程度のものであるが、とくに重合度200~1700、ケン化度85~90モル%のものが望ましい。重合度が100より小さくなると接着力が低下し、重合度が3000より大きくなると接着樹脂組成物の粘度が大きくなり過ぎ、作業性に問題がある。またケン化度が70モル%より小さくなると接着力が低下し、さらに接着樹脂組成物の安定性が悪くなるので、好ましくない。ポリビニルアルコール系樹脂の添加量は、カルボキシル基含有割合に対して5~100部が好適であり、とくに5~30部が望ましい。添加量が5部より少ないと接着力の低下をまねき、100部以上になると粘度が著しく増大して作業上好ましくない。

本発明において効力を耐水性接着力を付与する

ために分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を配合する。

エポキシ基を分子中に2個以上有する化合物としては部分的に水解性のもの、あるいは本発明の接着剤組成物中で完全に相分離しないような水解性エポキシ化合物が好ましい。たとえば次のような水解性の大きいエポキシ化合物を用いる場合、接着剤はもつとも良好な耐水接着力を示す、すなわちグリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの多価アルコール類のジまたはトリグリシジルエーテル化合物、カルボキシ基を分子中に2個以上含む化合物のグリシジルエステル化合物などがあげられる。ここでカルボキシ基を分子中に2個以上含む化合物としては本発明の接着剤組成物の構成成分のひとつである「カルボキシ基を含む重合体」を用いることも

できる。また本発明においてはエポキシ化合物として水に対する溶解性が低くても、本発明の接着剤組成物に均一に分散するようなものも使用できる。すなわちシクロヘキセンからのエポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、脂肪式エポキシ樹脂、ダイマー型グリシジルエステル型エポキシ樹脂、含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエン型エポキシ樹脂、エポキシアルキルエステルエポキシ樹脂、ウレタン型エポキシ樹脂、含金属エポキシ樹脂などがあげられる。

本発明においてはカルボキシ基を含む重合体とエポキシ化合物との反応を促進させるためにトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン、キノリン、酢酸亜鉛のような触媒を用いてもよい。

本発明においてはエポキシ基を2個以上含む水解性の化合物のかわりにエビクロヒドリン、とくにエビクロヒドリンを使用してもよい。すなわちカルボキシ基を含む重合体と金属鹽化合物または水酸化物の混合物の水溶液のpHをアルカリ性

にしたのち、エビクロヒドリンを添加した組成物を接着剤として使用してもよい。

エポキシ基を2個以上含む「水解性」の化合物とは必ずしも完全な水解性のもののみを意味するのではなく、部分的に水解性のもの、あるいは本発明の接着剤組成物中で相分離しないようなエポキシ化合物をも意味する。

エポキシ化合物のカルボキシ基を有する重合体中のカルボキシ基に対してエポキシ基が0～100モル%、好ましくは5～100モル%になるように添加する。

本発明に用いるに好ましいラタックスは、ラタックスから水を除去したとき、柔軟な膜を形成する性質を有するものである。ラタックスを添加することにより、接着剤はきわめて大きい常温接着力および耐水接着力を示すようになる。さらに、ラタックスの添加量を増加させるにしたがい、接着剤の水溶液の粘度は低下するので、ラタックスは接着剤の粘度調節剤としても有効である。

本発明において水性ラタックスとは一般の天然

あるいは合成高分子の水性分散液を意味する。具体的にはスチレン、スチレン誘導体、ブタジエン、マクロニトリル、クロロプレン、イソプレン、イソブテン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどから選ばれた1種または2種以上を可能な2種以上の不飽和重合体からなる共重合体の分散液（たとえばスチレン-ブタジエン共重合体ラタックス、スチレン-イソブレン共重合体ラタックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体ラタックス、ポリ酢酸ビニルラタックス、このうちスチレン-ブタジエン共重合体ラタックスが好ましい）、または天然ゴムラタックスなどである。

さらに本発明で好ましくは上記ラタックスにカルボキシ基またはカルボン酸の塩を付与したラタックス、ヒドロキシ基を付与したラタックス、およびアミド基、アミノ基、スルホン酸基、イソシアネート基、エポキシ基およびそれらの塩などから選ばれた少くとも1種の官能基を付与したラタックスが好ましい。このうちとくにカルボキシ

ル基またはカルボン酸の塩を付与したラテックスが効果的である。ここでカルボキシル基またはカルボン酸の塩を付与したラテックスはカルボキシル基またはカルボン酸の塩がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少なくとも一方に含まれているものをいう。カルボキシル基を有する不飽和炭素体としてはアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸半エステルなどの共重合可能な不飽和有機酸をいい、前記不飽和炭素体と共重合して用いられる。さらに酸無水物またはカルボキシル基を含む重合体のラテックスに増粘性物質を共存させることによつて生成するカルボン酸の塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マンモニウム塩など）を含むラテックスであつてもよい。しかし必ずしも重合体にカルボキシル基またはその塩が含まれていなくてもよく、重合の際使用する界面活性剤や安定剤のなかにカルボキシル基またはその塩を含ませることができる。例えばこの

ような界面活性剤としては脂肪族のケン化物である各種石けん類がある。

ヒドロキシル基を付与したラテックスとはヒドロキシル基がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少なくとも一方に含まれているものをいう。ヒドロキシル基を有する不飽和炭素体としてはアリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、多価アルコールのモノアルコールエーテル、ジメチロール化（メタ）アクリルアミドなどの共重合可能な炭素体で前記不飽和炭素体と共重合して用いられる。ヒドロキシル基を含む重合体のラテックスはさらに別の方法で製造されてもよい。たとえば酢酸ビニルの重合体または酢酸ビニルを一成分とする共重合体のラテックスに少量の増粘性物質を添加して、酢酸ビニルを部分的に酸化することによりヒドロキシル基を導入した重合体のラテックスであつてもよい。さらにラテックスを構成する重合体にヒドロキシル基は必ずしも含まれる必要はなく、重合の際使用

する界面活性剤や安定剤にヒドロキシル基が含まれてもよい。この界面活性剤としてはポリオキシエチレン、アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、オキシエチレンオキシプロピレンプロピルポリマーなどがある。

アミノ基、アミド基、スルホン酸基、エポキシ基およびそれらの塩などから選ばれた少なくとも1種の官能基を付与したラテックスとは、これらの官能基がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少なくとも一方に含まれているものをいう。アミノ基、アミド基、スルホン酸基、エポキシ基などの官能基を含む不飽和炭素体例えばグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ヒープチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、メタアクリルアミド、マレインアミド、などの共重合可能な炭素体で前記不飽和炭素体と共重合して用いられる。さらにこれらの官能基を含む重合体のラテックスに増粘性物質、帯電性物質を共存させることによつ

て生成する塩（例えばアミンの塩酸塩など）を含むラテックスであつてもよい。しかし重合体にこれらの官能基が必ずしも含まれなくてもよく、その場合には重合の際使用する界面活性剤安定剤のなかに官能基が含まれなければならない。このような活性剤にはポリラクチルアミド、アルキルアミン硫酸塩、モノブチルフェニルフェノール硫酸ソーダ塩、モノブチルジフェニル硫酸ソーダ塩、ジブチルフェニル硫酸ソーダ塩、ジブチルフェニルフェノール硫酸ソーダ塩、アルキルアリルスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩、パルフィン硫酸ソーダ塩、ラウリルアルコール硫酸ソーダ塩、二級アルコール（ C_{14} ）硫酸ソーダ塩、オクタールアルコール硫酸ソーダ塩などがあり、アミド基、スルホン酸のソーダ塩、アミン塩などを分子中に含んでいる。

以上のラテックスの中で特に好ましくはカルボキシル基またはその塩を付与したラテックスである。カルボキシル基を有する有価炭素の、ラテッ

クス中の含有量は全固形分に対して0.1～30重量%好ましくは0.2～15重量%である。

これらのラファックスは通常の方法によりラジカル開始剤、界面活性剤、および調整剤を用いて水系で製造されるラファックスを使用できる。前記以外の界面活性剤として各種のアニオン性、非イオン性、カチオン性などの界面活性剤も使用できる。また保護コロイドとして前記水溶性高分子を乳化重合の前、重合の途中、あるいは重合の後に添加して水性ラファックスを製造してもよい。

本発明の水性ラファックスを用いる第1の理由はカルボキシル基を含む重合体との混合によつて生成したフィルムの透水性を向上させ接着した木材の常態接着力、耐水接着力を大きく増大させることにある。第2はラファックス中に、カルボキシル基またはその塩、あるいはヒドロキシル基、あるいはアミノ基、アミド基、スルホン酸基、イソシアネート基、エポキシ基を付与したラファックスを用いることによりこれらの官能基が接着剤組成物中の、イソシアネート基をすくなくとも2個有する

化合物と反応することにより水不溶性の三次元網目構造をつくり良好な耐水接着力を与えることにある。また第3は、作業性に支障を来たさない程度の粘度範囲で大きく固形濃度を上昇させることができ良好な施工性と、初期接着力が著しく大きな接着剤組成物となる点であり、本発明の水性ラファックスは不可欠のものである。水性ラファックスはカルボキシル基を含む重合体に対して樹脂固形分で500重量%以下、好ましくは20～200重量%である。

このような接着剤を木材用接着剤に用いる場合には、木粉、小麦粉、大豆グルー、ゼオライト、カゼインなどの充填剤を適当に加えて接着剤の粘度や固形分濃度を調節することも可能であり、これらの充填剤の使用によつて本発明接着剤の効力を低下させるものではない。

接着剤組成物中の各成分の添加順序は、エポキシ化合物を除いて一定の規則はなく、全く自由に添加順序を選択でき、これにより粘度や接着力はほとんど影響を受けない。エポキシ化合物は可使

時間に対する影響から、なるべく接着剤組成物の使用直前に混合することが望ましい。

このようにして作った接着剤組成物の特徴は、1.作業性に支障を来たさない程度の粘度範囲に於いて非常に固形分濃度を上昇させることができる。その結果、組成物がサスペンション系であることも加わつて初期接着力が著しく大きい接着剤組成物となる。現在使用されている接着剤は熱硬化型であるために常温付近における接着力は小さい。合板製造の接着工程において、ホットプレスに押入るときに必要な単板相互の仮固着力を得るために常温40分以上、とくに冬期においては10時間もの仮圧着を必要としていることが合板生産の合理化を大きく妨げている。本接着剤組成物は初期接着力が極めて大きく、かつ気温の影響を受けにくいので、仮圧着の時間は大巾に短縮が可能である。通常10分以下で十分であり単位時間あたりの生産は大巾に上昇する。2.カルボキシル基含有重合体の水への溶解に弾力性の塩基性物質を用いる場合およびエポキシ化合物の代わりにエビ

クロールヒドリンを添加する場合を除いて、その他の場合には接着剤組成物は臭気、刺激臭がなく、従来の熱硬化型接着剤を使用した場合に比べて現場環境は著るしく改善される。また、ホットプレスにおいてもまったく臭気や刺激性ガスの放散はない。3.本発明接着剤組成物の接着力は、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応にもとずいており、反応による副生物がないため接着力の経時劣化がほとんどなく、また耐水接着力が極めて良好である。4.接着剤の粘度が前述したように自由に変動でき、しかも重合度の大きい重合体の溶液であるため、フロー、コーダーやオートン・コーダー等の施工機で塗布が可能である。5.3で述べた反応は室温でも進行するので、接着温度、時間が熱硬化型樹脂接着剤よりはるかにゆるやかな条件でも常態接着力および耐水接着力は十分大きく、コールド・プレスのみでもホット・プレスの場合と同等の耐水接着力が得られる。6.接着力が木材の含水率によりほとんど影響されないため含水率の許容範囲がひろく、木材の乾燥工程が極めて楽

になる。

本発明の接着剤を使用する場合、従来の作業方法、条件等は一切変更する必要はない。通常の作業条件で多くの効果を期待できるので経済的な利点も大きい。さらに大きい利点は施工プロセスおよび接着プロセスを大巾に変えることも可能であり、合板製造プロセスの連続化、高速化を実現できることである。

本発明の接着剤組成物は合板用、パーティクルボード用、建具・家具、運動具その他の木工製品などの木材用接着剤としてとくに好適であるが、その他のたとえば段ボール、紙、布、研磨布、金属、陶磁器、無機板（たとえば鉱物質繊維板（アスベスト、ロックウールなど）、セメント系無機板（石棉スレート板、バルーセメント板、コンクリート板など））プラスチック（たとえば塩ビタイル、アスファルトタイル）、ガラス板、木毛板などを接着する場合にも適用できる。さらに本発明の接着剤は前記被着剤のうち同一素材同士を接着する場合のみならず2種以上の素材を接

着する場合にも有効である。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

イソブチレン-無水マレイン酸（モル比1:1）共重合体（重合度600）25gを水酸化ナトリウム7.8g、水50.5gを混合後、70℃で加熱溶解させた。この溶液にポリビニルアルコール（ケン化率87モル％、重合度500）の20重量％水溶液25g、充填剤として小炭粉40gを添加混合した。この調製した溶液へ使用直前（2時間前）に水溶性エポキシ樹脂（グリセリンジグリセリルエーテル、WPE:145）を5g添加して混合し、本発明の接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をレアドワン材単板に、32g/900cm²塗布したのち、合板（0.75%×1.5%×0.75%）をつくつた。堆積時間20分、仮圧縮（コールド・プレス）10kg/cm²、10分間行なつた後、120℃、10kg/cm²のホット・プレスを60秒行なつた。JASに定められ

た方法で、作成した合板の常態接着力、温冷水浸漬試験による接着力（以下「温冷水接着力」と略称）、煮沸繰返し接着力を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

測定項目	接 着 力 (kg/cm ²)		
	最 大	最 小	平 均
常 態 接 着 力	25.2	20.6	21.5
温 冷 水 接 着 力	14.7	12.8	13.6
煮沸繰返し接着力	10.4	8.2	9.3

また本発明の接着剤では冷圧後の単板はくりは全くなく、初期接着力もすぐれていた。

実施例 2

イソブチレン-無水マレイン酸（モル比1:1）共重合体（重合度600）25gを水酸化ナトリウム10.4g、水48.1と混合した後70℃で加熱溶解させた。この溶液へポリビニルアルコール（ケン化率98%、重合度500）の20重量％水溶液62.5g、充填剤としてゼオライト80g、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン（ポリマー組成：スチ

レン55%、ブタジエン45%、マレイル酸2%、乾燥固形分51%）150g、水52gを順次、添加して充分混合した。この混合液へ水溶性エポキシ樹脂（グリセリンジグリセリルエーテル、WPE:145）を7.5g添加、混合して接着剤組成物を得た。

実施例1と同様にして合板を作成し、接着力を測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

測定項目	接 着 力 (kg/cm ²)		
	最 大	最 小	平 均
常 態 接 着 力	23.1	20.6	21.4
温 冷 水 接 着 力	16.7	13.5	15.1
煮沸繰返し接着力	12.8	11.3	11.9

実施例 3

イソブチレン47%、1-ブテン21%、2-ブテン1.6%、ブタン14%、その他1%の組成よりなる混合物（イソブテンB・Bと称する）と無水マレイン酸との共重合体（ブタン1無水マレイン酸=1:1（モル比）、分子量84000）25gとアンモニア水

特開 昭49- 93446(9)

(25%水溶液) 15.2g、水45.1gを混合して80°Cで加熱溶解し均一な溶液を作成した。この溶液にポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度500)の20wt%水溶液50g、充満剤として小麦粉50g、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(霞クラレ製、乾固固形分50%)60gを混合して後、水溶性エポキシ樹脂(エチレングリコールジグリシジルエーテル、WPE-148)6gを添加混合して本発明の接着剤組成物を得た。この接着剤を用いて、つき板化粧合板を製造した。台板は12mmJAS1類合板(含水率8%)を用い、化粧単板はケヤキ(0.3mm、含水率67%)を用いた。面布量10g/900cm²、堆積時間15分、熱圧(ホット・プレス)は120°C、8kg/cm²で60秒で行なつた。

作成した化粧合板を「特殊合板JAS2類長さばくり試験」を行い接着力をみたところ、はくりは全くみられなかつた。

また「特殊合板JAS平面引張試験」を行なつた結果常態平面引張強度は27.3kg/cm²、湿冷水-平面

引張強度は22.8kg/cm²。「特殊合板JAS長さばくり試験」では6サイクルで表面われ、ふくれ、しわなどは生じなかつた。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

6. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

7. 前記以外の発明者

クラレサカズ
倉敷市酒造 1625
サイ トフ サトル
齊 藤 智

クラレサカズ
倉敷市酒造 1625
ミヤ マサ ヒロ トシ
宮 崎 弘 年

手 続 補 正 書 (自 願)

昭和48年3月22日

特許庁長官 三宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

特開 昭47-110045号

2. 発明の名称

水性接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒造1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙 石 要

4. 代 理 人

大阪市北区南田3番地 新阪急ビル
株式会社 クラレ 内
電話大阪 06 (346) 1351 (代表)
(6747) 弁理士 本多 堅

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

4 補正の内容

- (1) 明細書第10頁4行目から5行目の「シクロ基」を削除する。
- (2) 同第18頁19行目から20行目の「ラテックスが好ましい。」を「ラテックスが好ましい。」と訂正する。
- (3) 同第22頁6行目の「ポリラクリルアミド」を「ポリアクリルアミド」と訂正する。
- (4) 同第22頁7行目から8行目の「硬膜ソーダ塩、」を「硬膜ソーダ塩、」と訂正する。
- (5) 同第23頁20行目の「イソシアネート等」を「エポキシ基」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.